

Исследовано взаимодействие меди (II) с 3-((E)-2-гидроксибензилиден)гидрозоно)индолин-2-оном (R) в присутствии 4-аминоантипирина. Нами установлено, что этанольный раствор R при pH 4 имеет полосу поглощения с максимумом ($\lambda=275\text{nm}$). Установлено оптимальные условия комплексообразования бинарного комплекса: $\lambda=326\text{nm}$, при pH 4. Исследование полученного комплекса в присутствии 4-аминоантипирина показало, что под его влиянием образуется разнолигандный комплекс Cu (II)-R-4-аминоантипирин с максимальным светопоглощением 357 нм при pH 3 соответственно. Соотношение компонентов в составе установлены методами изомолярных серий, относительно выхода Старика-Барбанеля и сдвига равновесия. Все методы показали, что соотношение компонентов Cu(II)-R в бинарных комплексах равно 1:1, а в разнолигандном комплексе Cu(II)-R-4-аминоантипирин=1:2:1

Основные характеристики комплексов

Комплекс	pH _{опт}	$\lambda_{\text{так}}$, нм	ϵ	Соотношение компонентов	Интервал линейн.град. график мкг/мл
Cu-R	4	326	13000	1:1	0,256-1,536
Cu-R-4-аминоантипирин	3	357	28500	1:2:1	0,128-2,048

Молярные коэффициенты светопоглощения, интервал линейности градуированного графика для определения меди (II), а также другие аналитические характеристики реагентов даны в таблице. Изучено влияния посторонних ионов на определение Cu (II) в виде бинарных и разнолигандных компонентов.

ИМИНОЛАКТОН-ЛАКТАМНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА В СИНТЕЗЕ ПИРРОЛО[3,4-С]ПИРИДИНОВ

Никифорова А.Л., Григорьев А.А., Каюков Я.С., Карпов С.В.

Чувашский государственный университет
428015, г. Чебоксары, Московский пр., д. 15

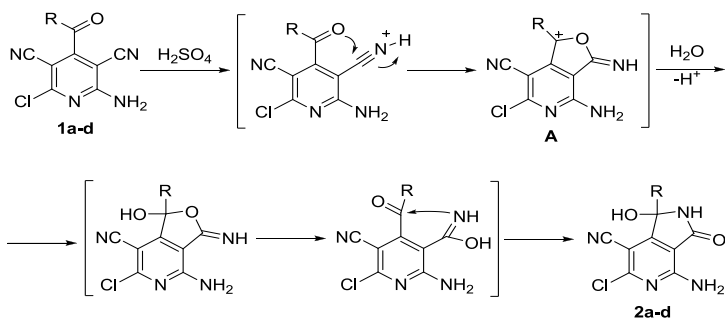
Пирроло[3,4-с]пиридины являются основным компонентом для веществ с биологической активностью. Среди них обнаружены вещества, являющиеся лигандами серотонинового 5-НТ₃ рецептора, ингибиторами каспазы 3 и обладающие антигельминтной активностью [1]. В

данной работе нами представлен синтез новых производных пирроло[3,4-с]пиридина **2**.

Синтез соединений **2** был осуществлен двумя способами. В качестве исходных субстратов использовали 6-галогенпиридины **1**, полученные из 2-ацил-1,1,3,3-тетрацианопропенидов калия [2]. Первый метод основан на взаимодействии соединений **1** с водой при катализе основанием. Недостатком данного метода является протекание побочной реакции замещения галогена на гидроксил, что приводит к необходимости трудоемкой очистки целевых продуктов и снижению их выходов.

Оптимальным оказался второй способ основан на поэтапной обработке пиридинов **1** концентрированной H_2SO_4 (при этом раствор приобретает интенсивно-красное окрашивание), а затем водой. Реакция в этих условиях протекает быстро, с экзотермическим эффектом, выходы соединений достигают количественным.

Вероятная последовательность превращений включает образование промежуточного фуropyридинового катиона **A** под действием концентрированной H_2SO_4 . При добавлении воды к реакционной массе протекают гидратация и иминолактон-лактаменная перегруппировка.



R: Ph (**a**), 4-MeC₆H₄ (**b**), 4-MeOC₆H₄ (**c**), 4-BrC₆H₄ (**d**)

Таким образом, нами были получены 4-амино-1-(арил)-1-гидрокси-3-оксо-6-хлоро-2,3-дигидро-1H-пирроло[3,4-с]пиридин-7-карбонитрилы **2a-d**, которые могут найти применения в качестве исходных соединения в направленном синтезе биологически активных соединений. Структура соединений была предложена на основании данных ИК, 1H и ^{13}C ЯМР и РСА.

1. Каюков Я.С. и др. Реакции 2,2,3,3-тетрацианоциклопропилкетонс с гидроксидами натрия и калия // Журн. орг. хим. 2011. Т. 47, № 10. С. 1463–1471.

2. Карпов С.В. и др. 2-Ацил(ароил)-1,1,3,3-тетрацианопропениды
 III. Реакции гетероциклизации под действием галогенводородов // Журн.
 орг. хим. 2011. Т. 47, № 10. С. 1467–1472.

*Исследование выполнено при поддержке стипендии Президента
 РФ для аспирантов и молодых ученых № СП-3725.2015.4.*

[3+2] ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ НЕСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ АЗОМЕТИН-ИЛИДОВ К АКТИВИРОВАННЫМ 4-ПИРОНАМ

Обабков Д.В., Попова Н.В., Усачев С.А., Сосновских В.Я.

Уральский федеральный университет
 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Производные 4-пирона занимают важное место в органической химии. Среди представителей этой группы гетероциклов встречаются как природные соединения, так и синтетические препараты, обладающие выраженной биологической активностью, в том числе ингибиторы ДНК-ПК и селективные ингибиторы АТМ, что может быть использовано при лечении рака. Одним из популярных и эффективных путей модификации соединений, содержащих активированную кратную связь, является 1,3-диполярное циклоприсоединение, позволяющее получать различные гетероциклы, в том числе, регио- и стереоселективно.

Циклоприсоединение к 4-пиронам азометин-илидов описано лишь в одной работе на небольшом количестве примеров [1]. Мы решили более детально проработать возможности данной методологии и исследовали реакции нестабилизированного азометин-илида, получаемого *in situ* из саркозина и формальдегида. Было обнаружено, что для хорошего протекания реакции, в пионовом цикле обязательно должна присутствовать сильная акцепторная группа (CF₃, CO₂Et). Присоединение протекает преимущественно по более акцепторной двойной связи, в ряде случаев были получены региоизомерные продукты моноприсоединения, а для наиболее активных субстратов, также обнаружены и бис-аддукты.

